

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 32 017 A 1**

⑥① Int. Cl.⁶:
C 11 B 9/00
C 11 B 9/02

②① Aktenzeichen: 195 32 017.4
②② Anmeldetag: 31. 8. 95
②③ Offenlegungstag: 6. 3. 97

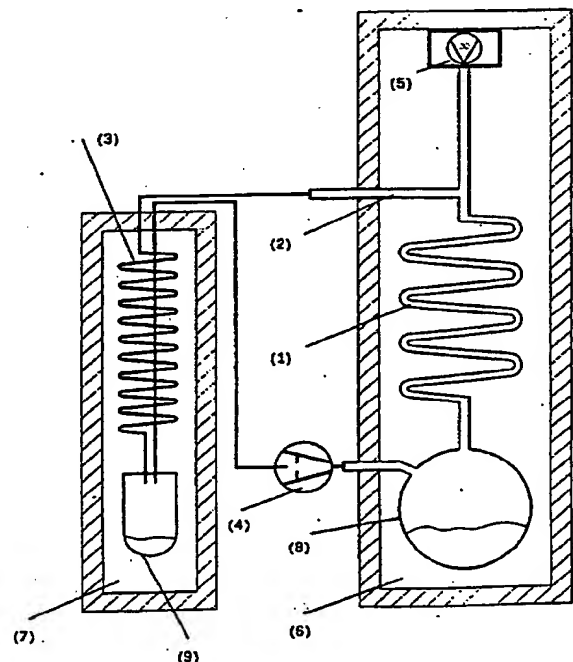
DE 195 32 017 A 1

⑦① Anmelder:
Lentz, Harro, Prof. Dr., 57078 Siegen, DE

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

⑤④ Jasminöl exzellenter Qualität aus Pomade oder normalen Jasminölen sowie ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Gewinnung einer Fraktion aus Pomaden oder Ölen

⑤⑦ Das exzellente Jasminöl gemäß der Erfindung enthält zu mehr als 80% alle die geruchsintensiven Komponenten, die im Gaschromatogramm vor oder neben dem Benzylbenzoat auftreten. 9 dieser Komponenten sind in Konzentrationen über jeweils 1 Gew.-% vorhanden. Bei dem Verfahren der Erfindung wird die Pomade oder auch ein ganz normales Öl von einem Gas durch- oder überströmt. Dadurch werden die flüchtigen hochwertigen Komponenten des Öls, die bei der Pomade etwa 20 Gew.-% und bei einem normalen Öl 30 Gew.-% oder weniger ausmachen, in dem Gas gelöst und abtransportiert. Diese Komponenten werden aus dem beladenen Gas in der Regel durch Kühlung oder Adsorption abgeschieden. Die Vorrichtung der Erfindung besteht aus einem Kontaktraum (1) für die Pomade und das strömende Gas, einer Leitung (2) für das mit Öl beladene Gas und einem dann folgenden Trennelement (3) für Öl und Gas. Dieses Trennelement ist gewöhnlich eine Kühlung, sie kann aber auch ein Adsorber mit einem Festbett oder ein Absorber mit einer Flüssigkeit sein.



DE 195 32 017 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Beschreibung

Diese Erfindung betrifft ein neues Jasminöl exzellenter Qualität, das nach einem neuen Verfahren in einer neuartigen Vorrichtung gewonnen wurde. Das Verfahren und die Vorrichtung sind allgemein zur Gewinnung einer Ölfraction besonderer Qualität aus Pomaden oder normalen Ölen einsetzbar.

Jasminöl ist ein wichtiger und auch teurer Grundstoff für die Parfüm- und Kosmetikindustrie. Es wurde ursprünglich durch Enfleurage oder Digestion gewonnen. Dabei wurden die frischen Blüten mit festen oder flüssigen Fetten in Kontakt gebracht und die Duftstoffe so vom Fett extrahiert. Heute werden die Blüten kurz nach dem Pflücken durch Hexan oder Benzol extrahiert. Die Extraktionsmittel werden abgedampft, und es bleibt die Pomade oder das "konkrete Öl" zurück. Dieser Rückstand wird mit Alkohol extrahiert. Nach einer langen Kühlung und einer kalten Filtration wird der Alkohol abgedampft und das "absolute Öl" gewonnen.

Das Verfahren ist recht aufwendig. Beim Abdampfen der Lösungsmittel können Verluste auftreten. Das trifft im besonderen auch auf die Verdampfung des Alkohols zu. Die lange Kühlung und die kalte Filtration sind arbeitsaufwendig und kostenintensiv. Es besteht daher die Aufgabe, ein einfaches und billigeres Verfahren zur Gewinnung von hochwertigem Jasminöl aus Pomade zu entwickeln.

Zunächst wurde versucht, Jasminöl mit Kohlensäure durch das Verfahren der überkritischen Fluid-Extraktion aus der Pomade zu extrahieren. Dabei zeigte sich, daß die komprimierte Kohlensäure Wachse und Fette mitextrahiert. Die Dichte der Kohlensäure mußte also stark verringert werden. Völlig überraschend ergab sich nun, daß Kohlensäure bei Normaldruck als Trägergasstrom geführt aus der Pomade ein hochwertiges Jasminöl heraushaust, das bei tieferer Temperatur auskondensiert und so von dem Trägergas getrennt werden kann. In weiteren Experimenten zeigte sich, daß auch Gase wie Stickstoff, Luft, Argon, Xenon und sogar Helium ebenfalls zu einem hochwertigen Jasminöl führen. Es handelt sich also um eine Trägergasdestillation, die von der Natur des Trägergases praktisch unabhängig ist. Durch Erhöhung des Druckes kann — besonders im Falle der Kohlensäure bei Temperaturen über 31°C — im Lösungsvermögen eine kontinuierliche Steigerung erreicht werden, so daß sogar schwerer flüchtige Substanzen extrahiert werden als bei der Extraktion mit Ethanol.

Besonders überraschend war die hervorragende Qualität des neuen Jasminöls. Das zeigte sich zunächst an dem intensiven und feinen Geruch. Es kann aber quantitativ durch ein Gaschromatogramm eindeutig erfaßt und charakterisiert werden. Gaschromatographen werden heute in großem Umfange in zahlreichen Laboratorien und Industriebetrieben zur Analytik und Kontrolle eingesetzt. Damit steht ein bequemes Mittel zur Erkennung und Kennzeichnung des neuen exzellenten Jasminöls zur Verfügung. Jedoch können auch andere bekannte quantitative analytische — und im besonderen chromatographische — Verfahren zur Analyse eingesetzt werden.

Das exzellente Jasminöl gemäß der Erfindung enthält zu mehr als 80% alle die geruchsintensiven Komponenten, die im Gaschromatogramm vor oder neben dem Benzylbenzoat auftreten, die also in der Flüchtigkeit vor oder neben dem Benzylbenzoat liegen. Die Hauptkomponenten des exzellenten Jasminöls nach dieser Erfindung sind: Benzylalkohol (Siedepunkt 205°C) 2—3 Gew.-%, p-Kresol (202°C) 7—10%, Linalool (198°C) 4—7%, Benzylacetat (216°C) 50—70%, Indol (253°C) 8—13%, Eugenol (254°C) 2—4%, cis-Jasmon (134°C bei 15,8 mbar) 3—4,5%, α -Formesan (98°C bei 5 mbar) 1,5—3% und Benzylbenzoat (324°C) 1—2%. Der Prozentgehalt der einzelnen Komponenten schwankt bei diesem Naturprodukt in den angegebenen Grenzen je nach Provenienz der verwandten Blüten. Dazu kommen noch verschiedene Substanzen, deren Gehalt aber jeweils um 1 Gew.-% liegt. Es empfiehlt sich aus praktischen Gründen, das Benzylbenzoat als Schlüsselkomponente zu wählen, da die Summe der Gewichtsanteile aller Komponenten, die in der Flüchtigkeit bzw. in der gaschromatographischen Retentionszeit vor dem Benzylbenzoat liegen, zwischen 80 und 100% liegt. In einem Beispiel wird weiter unten für einen besonderen aber typischen Fall eine Tabelle angegeben, die qualitativ und quantitativ das exzellente Jasminöl charakterisiert und mit dem jetzigen Standard des absoluten Öls aus alkoholischer Extraktion der Pomade vergleicht.

Nachdem dieses neue Jasminöl exzellenter Qualität durch diese Erfindung gewonnen wurde und über analytische Methoden eindeutig erkannt werden kann, ist es möglich, bereits bekannte Trennverfahren zur Gewinnung dieses Öls einzusetzen. Das kann über die Kinetik der Löslichkeit durch eine teilweise Extraktion, die zu einer bevorzugten Gewinnung leicht flüchtiger Komponenten führt, geschehen oder durch eine Extraktion mit schwachen Lösungsmitteln, wie schon mit nur 20%igen wäßrigen Alkohollösungen. Vor allem aber können die Jasminblüten durch ein Gas, das die Blüten direkt berührt, von den leicht flüchtigen geruchsintensiven Komponenten befreit werden. Das im Gas enthaltene exzellente Jasminöl wird dann in der hier beschriebenen Weise durch Kühlung, Adsorption oder Absorption von dem im Kreislauf geführten Gas getrennt.

Das Verfahren gemäß der Erfindung ist im wesentlichen im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 2 beschrieben. Danach wird die Pomade oder die durch Temperaturerhöhung verflüssigte Pomade oder auch ein ganz normales Jasminöl von einem Gas durch- oder überströmt. Dadurch werden die flüchtigen hochwertigen Komponenten des Jasminöls in dem Gas gelöst und abtransportiert, während die schwerer flüchtigen Bestandteile der Pomade oder des normalen Öls zurückbleiben. Die hochwertigen Komponenten machen typischerweise im Falle einer Pomade etwa 20 Gew.-% und im Falle eines normalen absoluten Öls 30 Gew.-% oder weniger aus. Diese Komponenten werden aus dem beladenen Gas in der Regel durch Kühlung abgeschieden. Aber es sind auch Abscheidungen durch Adsorption an Festkörpern wie z. B. Kieselgel oder durch Absorption in Flüssigkeiten wie z. B. Ethanol möglich. Das Gas wird in der Regel im Kreis geführt, da so keine Geruchsstoffe ausgetragen werden. Die Gase können z. B. Stickstoff, Kohlendioxid, Luft, Argon, andere Edelgase, Kohlenwasserstoffe, fluoridierte Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe oder deren Mischung sein. Der Druck wird in der Regel im Bereich des Normaldrucks liegen. Es ist aber ein erhöhter Druck und auch ein erniedrigter Druck möglich und zur Fraktionierung der Pomade oder des Jasminöls manchmal vorteilhaft. Besonders die Anwendung von erhöhtem Druck — beispielsweise von 10 bar — ist vorteilhaft, wenn schwerer flüchtige

Die Retentionszeit und der relative Gewichtsanteil (Gew.-%) von Komponenten verschiedener Jasminöle bestimmt durch Gaschromatographie

	<u>Komponente</u> <u>ohne Klammer</u> <u>durch interne</u> <u>Standards</u> <u>bestimmt</u>	<u>Reten-</u> <u>tionszeit</u> <u>R_f</u>	<u>Gekauftes</u> <u>Jasminöl</u>	<u>Absolutes</u> <u>Jasminöl</u> <u>aus alko-</u> <u>holischer</u> <u>Extraktion</u>	<u>Exzellentes</u> <u>Jasminöl</u> <u>gemäß</u> <u>dieser</u> <u>Erfindung</u>	<u>Absolutes</u> <u>Jasminöl</u> <u>aus dem</u> <u>Rückstand</u> <u>der abgerei-</u> <u>cherten</u> <u>Pomade</u>
5						
10						
15	Benzylalkohol	10.635	1.4	0.9	2.5	-
	(p-Kresol)	11.216	0.7	2.5	7.9	0.5
	Linalool	11.760	3.3	1.3	5.8	0.1
20	Benzylacetat	13.038	19.3	16.3	66.2	1.4
	(Indol)	15.447	2.2	5.3	11.0	3.7
25	Eugenol	16.325	1.9	1.3	2.8	1.3
	(cis-Jasmon)	17.027	1.8	2.3	3.9	2.5
	(α -Farnesen)	18.345	0.9	1.8	2.4	2.5
30	Benzylbenzoat	22.520	7.1	14.2	1.3	31.1
	Summe		38.6	46.0	103.8	43.1
35	-	24.985	4.6	4.7	-	8.4
	-	29.053	4.6	11.6	-	20.6
40	-	32.288	4.1	1.1	-	1.9

Zur Gaschromatographie wurde ein Gaschromatograph vom Typ HP 5890 II der Firma Hewlett Packard mit einer mit Phenyl-Methylsiliconöl (5% Phenylanteil) beladenen 25 m langen Quarzkapillarsäule benutzt, das mit einem üblichen Temperaturprogramm zwischen 70 und 250°C in 26 Minuten gefahren wurde. Die eingespritzte Menge des Jasminöls betrug 0,1 Mikroliter.

Das gekaufte Jasminöl kam von der Firma K. Kitzing, Hamburg. Das absolute Jasminöl war bei Zimmertemperatur aus Pomade mit 96% Ethanol extrahiert worden. Das exzellente Öl gemäß dieser Erfindung wurde bei 80°C vom Trägergas durchströmt und das Öl dann bei -10°C mit 19 Gew.-% Ausbeute abgeschieden. Das absolute Jasminöl aus dem Rückstand war bei 20°C mit Ethanol extrahiert worden.

Die Tabelle zeigt, daß das exzellente Öl gemäß dieser Erfindung nur Substanzen bis hin zum Benzylbenzoat enthält. Der nicht sinnvolle Summenwert von 103 Gew.-% erklärt sich aus den bekannten Ungenauigkeiten der gaschromatographischen Bestimmung der nachgewiesenen Komponenten. Wichtig ist, daß der bisherige Standard des absoluten Öls aus alkoholischer Extraktion nur zu weniger als der Hälfte aus den geruchsbestimmenden Komponenten besteht; das gekaufte Jasminöl hier sogar nur zu 38,6%. Die Tabelle zeigt auch, daß die Gewinnung eines absoluten Öls aus dem Rückstand der mit Trägergas abgereicherten Pomade noch lohnend sein kann. Allerdings war dieses Öl von einem nur mäßig angenehmen — vielleicht sogar etwas muffigen — Geruch. Bei starken Trägergasströmen, noch höheren Temperaturen und besonders bei erhöhtem Druck werden mehr schwerer flüchtige Komponenten mit dem Trägergas mitgenommen, so daß im exzellenten Öl gemäß der Erfindung die Komponenten bis zum Benzylbenzoat in ihrer Summe nicht 100%, sondern bis hinunter zu 80 Gew.-% betragen können. Bis zu diesen 80 Gew.-% ändert sich der gute Geruch des Produktes aber nicht signifikant. Das exzellente Jasminöl war fast weiß und wurde in einem durchsichtigen Glasgefäß nach einigen Tagen schwach gelb.

2. Beispiel für das Verfahren gemäß der Erfindung

Das Verfahren der Erfindung basiert auf einer Trägergasdestillation, die bei Temperaturen zwischen Raum-

Komponenten mitextrahiert werden sollen. Die Temperaturen beim Kontakt zwischen Trägergas und Pomade liegen zwischen Raumtemperatur und 100°C. Das Öl wird aus dem Trägergas im Falle der Trennung durch Kühlung bei tiefer Temperatur abgeschieden, die in der Regel zwischen 0°C und -20°C liegt. Die durch das Trägergas gemäß dieser Erfindung abgereicherte Pomade, also der Rückstand, kann natürlich immer noch einer alkoholischen Extraktion unterzogen werden, um in bekannter Weise daraus ein absolutes Öl — wenn auch 5
minderer Qualität — zu erzeugen. Die Ausbeute an diesem absoluten Öl ist etwa nochmals genauso groß (ca. 20 Gew.-%) wie die Ausbeute an dem vom Gas transportierten exzellenten Öl war. Das Verfahren der Erfindung läßt sich wie beschrieben auf irgendwelche Öle oder Pomaden anwenden.

Die Vorrichtung zur Gewinnung der Ölfraction besonderer Qualität aus Pomaden und normalen Ölen ist im wesentlichen im kennzeichnenden Teil des Anspruches 8 beschrieben und wird bei den Beispielen in einer Realisierungsmöglichkeit skizziert. Die Vorrichtung besteht aus einem Kontaktraum (1) für die Pomade und das strömende Gas, einer Leitung (2) für das mit Öl beladene Gas und einem dann folgenden Trennelement (3) für Öl und Gas. Dieses Trennelement ist gewöhnlich eine Kühlung, sie kann aber auch ein Adsorber mit einem Festbett oder ein Absorber mit einer Flüssigkeit sein. Eine Pumpe (4) zur Zirkulation des Gases ist für die Vorrichtung oft vorteilhaft. Außerdem muß die Pomade durch eine Pumpe (5) oder durch die Schwerkraft nach vorherigem 10
Erwärmen aufgegeben werden. Der Kontaktraum kann z. B. ein Glaskolben, ein Metallbehälter, ein Rührkessel, eine Rohrspirale oder eine Kolonne sein. Zusätzliche Trenneffekte lassen sich erzielen, wenn ein Kolonnenteil — z. B. eine Füllkörperpackung — und eine Gegenstromführung der Pomade und des Gases benutzt werden. Der Kontaktraum (1) und oft zum Teil die Leitung (2) müssen in der Regel durch eine Temperier Vorrichtung (6) auf erhöhte Temperatur gebracht werden, während bei einer Trennung durch Kühlung das Trennelement (3) in einem kalten Volumen (7) untergebracht werden muß. Außerdem gehören zu der Vorrichtung ein Volumen zur Aufnahme der abgereicherten Pomade, also des Rückstandes (8), und ein Volumen zur Aufnahme des exzellenten Öls (9). Natürlich ist diese Vorrichtung nicht nur für Jasminöl, sondern auch für andere Öle und Pomaden einsetzbar. 15
20

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile sind:

- Es wird ein Jasminöl exzellenter Qualität gewonnen, das dem jetzigen Standard des absoluten Öls aus alkoholischer Extraktion der Pomade vom Geruch her hoch überlegen ist und z. B. durch ein einfaches Gaschromatogramm genau und eindeutig erkannt werden kann.
- Das Verfahren der Erfindung ist einfacher als die Erzeugung des absoluten Öls durch alkoholische Extraktion mit Kühlung, Filterung und anschließender Verdampfung des Alkohols. Im besonderen kommen beim Verfahren der Erfindung auch keine gesundheitsschädigenden oder die Umwelt belastenden Chemikalien vor. 30
- Die Vorrichtung der Erfindung ist eine einfache, modular aufgebaute Apparatur, die aus kommerziellen Komponenten wie Gefäßen, Leitungen, Pumpen, Kühlungen, Adsorbern u. a. zusammengestellt werden kann. Die Vorrichtung ist sehr flexibel, da der Gasdurchsatz sich über mehrere Größenordnungen variieren läßt. 35

Die Erfindung wird im folgenden an Beispielen vorgestellt:

1. Beispiel für das Jasminöl exzellenter Qualität gemäß der Erfindung 40

Ein Jasminöl exzellenter Qualität wird durch folgende Tabelle beispielhaft und vergleichend beschrieben und charakterisiert. 45

45

50

55

60

65

temperatur und 100°C stattfinden kann. Die Temperatur war im Beispiel 80°C. Das Öl wurde aus dem Trägergas bei -10°C abgeschieden. Pro 1 g in der Stunde aufgegebene Pomade wurden 26 l Trägergas pro Stunde umgewälzt, wodurch 19 Gew.-% an exzellentem Öl aus der Pomade gewonnen wurden. Dabei wurden Pomade und Trägergas in einem 2,5 m langen Glasrohr, mit 7 mm Innendurchmesser, im Gegenstrom geführt. Die Pomade war etwa 20 min lang im Kontakt mit dem Trägergas.

5

3. Beispiel für die Vorrichtung gemäß der Erfindung

Die Abb. 1 zeigt ein Beispiel für die Vorrichtung gemäß der Erfindung. Der Kontaktraum (1) ist eine Glasrohrwendel von 2,5 m Länge und einem inneren Durchmesser von 7 mm. Die Leitung (2) ist zum Teil mit dem Kontaktraum identisch und führt zum anderen Teil in das Trennelement (3), das hier aus einer Wärmeaustauschkapillaren und einem Auffanggefäß besteht. Das Gas wird umgewälzt durch eine Drehschieberpumpe oder eine Schlauchpumpe (4), und die Pomade wird beispielsweise durch eine Zahnradschleuse (5) oder einfach durch die Schwerkraft und eine veränderliche Eintrittsöffnung zugegeben. Die Temperierung für das Trägergas und die Pomade erfolgt in einer Wärmekammer (6) und die Kühlung in einem Kryostaten (7). Zur Aufnahme der abgereicherten Pomade, also des Rückstands, diente ein Glaskolben (8) und als Vorlage für das erzeugte Jasminöl ein Auffanggefäß (9).

Patentansprüche

1. Ein Jasminöl, dadurch gekennzeichnet, daß es gemäß gaschromatographischer Analyse zu mehr als 90% die geruchsbestimmenden Komponenten enthält, die im Gaschromatogramm früher und neben Benzylbenzot liegen.
2. Ein Verfahren zur Gewinnung von Öl aus Pomade oder von einer Ölfraction aus normalen Ölen, dadurch gekennzeichnet, daß die gegebenenfalls durch Temperaturerhöhung verflüssigte Pomade oder das normale Öl von einem Gas zur Lösung und zum Transport des flüchtigeren Öls durch- oder überströmt wird und aus dem mit Öl beladenen Gas dieses Öl abgeschieden wird, während die schwerer flüchtigen Bestandteile der Pomade oder des normalen Öls zurückbleiben.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas im Kreis geführt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung des Öls aus dem beladenen Gas durch Kühlung erreicht wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung des Öls aus dem beladenen Gas durch Adsorption an einen Festkörper oder durch Absorption in eine Flüssigkeit erfolgt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägergas aus Gasen wie z. B. Stickstoff, Kohlendioxid, Luft, Argon, Kohlenwasserstoffen, fluorierten Kohlenwasserstoffen, chlorierten Kohlenwasserstoffen oder aus deren Mischungen besteht.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gasdruck im Bereich des Normaldrucks liegt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gasdruck über dem Atmosphärendruck liegt.
9. Eine Vorrichtung zur Gewinnung von Öl aus Pomade oder von einer Ölfraction aus normalen Ölen, bestehend aus einem Kontaktraum (1) für die Pomade und das strömende Gas, einer Leitung (2) für das mit Öl beladene Gas und einem dann folgenden Trennelement (3) für Öl und Gas.
10. Eine Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Trennelement (3) eine Kühlung enthält.
11. Eine Vorrichtung nach den Ansprüchen nach 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine zusätzliche Pumpe (4) für die Zirkulation des Gases eingebaut ist.
12. Eine Vorrichtung nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine Aufgabevorrichtung (5) für die Pomade vorgesehen ist.
13. Eine Vorrichtung nach den Ansprüchen 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufgabevorrichtung der Pomade eine Heizung enthält.
14. Eine Vorrichtung nach Anspruch 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Kontaktraum (1) als Rohr, Rohrspirale oder Kolonne ausgebildet ist, so daß sich die Pomade bzw. das normale Öl und das Gas im Gegenstrom dadurch bewegen.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

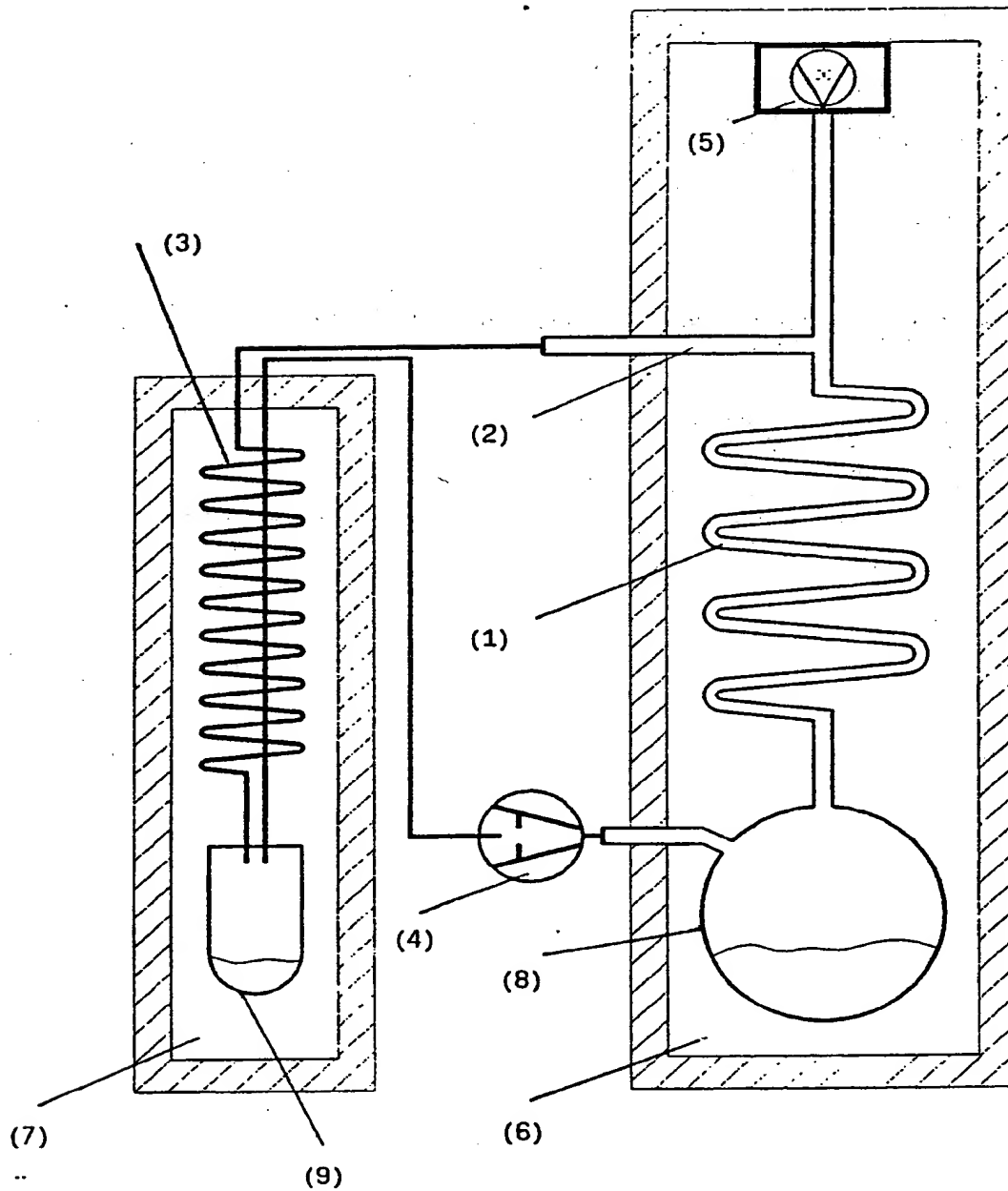


Abbildung 1